

## Proceso de obtención de Material de Óxido de Zinc (ZnO) en laboratorio por Pulverización Catódica.

Francisco Javier- Hermenegildo Mejía<sup>a</sup>, Jorge Edmundo-Mastache Mastache<sup>bc</sup>, Jesús-Namigtle Jiménez<sup>c</sup>, Roberto-López Ramírez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Estudiante Ingeniería Mecatrónica, francisco.hermenegildo.2046@gmail.com, Jocotitlán, Estado de México y México.

<sup>b</sup> TECNM/Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Catedrático Ingeniería Mecatrónica, jorge.mastache@tesjo.edu.mx, Jocotitlán, Estado de México y México.

<sup>c</sup> Universidad de Ixtlahuaca CUI, Facultad de Ingeniería, jesus.namigtle@uicui.edu.mx, Ixtlahuaca de Rayón, Estado de México y México.

### Resumen

El siguiente trabajo muestra los resultados de experimentos relacionados con la obtención de óxidos metálicos como las nanopartículas de zinc (Zn). Entre las técnicas usadas para obtener estas nanopartículas están: plasma spray, thermal spray y la pulverización catódica. Esta última técnica, tiene especial interés, una de ellas es la notable adherencia al sustrato, control composicional y pureza. Además, es una técnica ambientalmente amigable y sobre todo reproducible, permitiendo sintetizar y caracterizar una amplia gama de metales. Una de las desventajas es el costo tanto del equipo como de los blancos para los depósitos de las películas. Los recubrimientos se depositaron usando un blanco de zinc (Zn) con un 99.99% de pureza sobre sustratos de vidrio, alúmina y cuarzo, con ayuda del equipo Agar Auto Sputter Coater (Sputtering), así mismo se trataron térmicamente las muestras de depósito de zinc (Zn) metálico con la intención de obtener óxido de zinc (ZnO) y ser utilizado como una propuesta de material semiconductor tipo n basado en óxidos metálicos, el cual fue formado a través de la técnica de oxidación térmica en un horno tubular de alta temperatura a 500°C, con flujo de aire a 600scm para formar un ambiente oxidante y en consecuencia formar capas continuas de material Óxido de Zinc (ZnO) y ser analizadas estructuralmente con Difracción de rayos X, y eléctricamente colocando contactos metálicos a las muestras para medir sus curvas de Corriente Voltaje.

**Palabras clave:** Pulverización, Óxidos, Metales, Zinc, Semiconductor

### Abstract

*The following work shows the results of experiments related to obtaining metallic oxides such as zinc (Zn) nanoparticles. Among the techniques used to obtain these nanoparticles are: plasma spray, thermal spray and cathodic spraying. This last technique is of special interest, one of which is the remarkable adherence to the substrate, compositional control and purity. Furthermore, it is an environmentally friendly and above all reproducible technique, allowing the synthesis and characterization of a wide range of metals. One of the drawbacks is the cost of both the equipment and the targets*

*for film repositories. The coatings were deposited using a white zinc (Zn) with 99.99% purity on glass, alumina and quartz substrates, with the help of the Agar Auto Sputter Coater (Sputtering) equipment, likewise the zinc deposit samples were heat treated. (Zn) metal with the intention of obtaining zinc oxide (ZnO) and being used as a proposal for an n-type semiconductor material based on metal oxides, which was formed through the thermal oxidation technique in a high-temperature tube furnace. at 500°C, with air flow at 600scm to form an oxidizing environment and consequently form continuous layers of Zinc Oxide (ZnO) material and be analyzed structurally with X-ray Diffraction, and electrically by placing metallic contacts to the samples to measure their current voltage curves.*

**Keywords:** Metals, Oxides, Pulverization, Semiconductor, Zinc.

### 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, vivimos con una amplia variedad de dispositivos tecnológicos basados en diferentes materiales semiconductores, los cuales nos ha proporcionado grandes avances en el desarrollo continuo de la electrónica. Los materiales comúnmente utilizados para diseñar estos dispositivos son el silicio y el germanio.

Un material semiconductor, puede actuar como conductor o aislante dependiendo de la excitación de entrada, que puede ser luminiscencia, temperatura, estructura atómica o campo eléctrico, permitiendo diferentes estados de funcionamiento, como el estado de conducción cuando se permite el paso de una corriente eléctrica o como aislante impidiendo el flujo de corriente para aplicaciones de dispositivos integrados.

Los procesos para la obtención de estos materiales semiconductores se suelen desarrollar mediante técnicas controladas como el método Czochralski, la fotolitografía, la implantación de iones o la pulverización catódica, que implican un equipo robusto y se llevan a cabo en instalaciones especializadas.

Este trabajo presenta el proceso de obtención de materiales de óxidos metálicos como una alternativa que busca emular el comportamiento de un semiconductor, los cuales se comportan como semiconductores debido a sus defectos estructurales, estos óxidos metálicos pueden contribuir a futuros proyectos para el desarrollo de dispositivos integrados.

Los óxidos metálicos nanoestructurados se han estudiado ampliamente para aplicaciones en electrónica, óptica, ciencia de materiales y biomedicina. Entre ellos, el óxido de zinc (ZnO) se ha convertido en un material clave en la industria debido a su versatilidad, alta estabilidad química, alta capacidad química, alta capacidad de transporte de electrones y propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y mecánicas derivadas del confinamiento nanométrico [1]

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Oxido de Zinc

El ZnO es un material semiconductor que tiene una banda prohibida de 3.37 eV [2], esto lo hace adecuado para aplicaciones optoelectrónicas de longitud de onda corta. La diferencia de electronegatividades entre el zinc (Zn) y el oxígeno (O) produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de los óxidos metálicos [3].

Esto provoca una repulsión considerable, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal, encontrándose en una fase llamada wurtzita, combinado con su acoplamiento electromecánico da como resultado fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas [4].

El conocimiento actual de las propiedades físicas y químicas del ZnO no ha permitido descubrir nuevas propiedades ferromagnéticas debido al dopaje del ZnO con elementos de tierras raras.

### 2.2 Pulverización catódica.

La pulverización catódica es un proceso de deposición física de vapor para formar películas delgadas [5]. El espesor de las capas varía desde unos pocos nanómetros hasta varios micrómetros.

Las películas delgadas por su extrema delgadez y fragilidad no se suelen estar aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y de distintas propiedades físicas o química, a los que se les denomina “substratos”. En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: la primera es optimizar alguna o varias de las propiedades de los substratos a los que estas recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas, caso en el cual, se suele referir a las películas delgadas con el término “recubrimiento”; la segunda es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, el cual se comporta como un simple soporte físico [6].

La pulverización catódica por Sputtering, consiste en la colisión de iones en vacío y un entorno de plasma bajo una fuente de campo magnético con la finalidad de extraer átomos del blanco y hacer crecer gradualmente una película delgada sobre el sustrato deseado [7].

Los blancos son generalmente pequeños discos de (Rango de diámetro habitual de 2.60 a 2.70 cm), los blancos usados en el sputtering suelen ser de diferentes metales como Oro (Au), Platino (Pt), Plata (Ag), entre otros metales.

### 2.3 Materiales y métodos

#### 2.3.1 Pulverización Catódica de Zn

La primera parte de este proceso de pulverización se utilizó una barra comercial de zinc (Zn) con una pureza de 99.999%, de la cual se construyó un blanco para el proceso de pulverización catódica, la barra de zinc (Zn) es fragmentada y pulida de manera controlada para evitar el desperdicio de dicho material, hasta conseguir un disco de zinc (Zn) metálico.

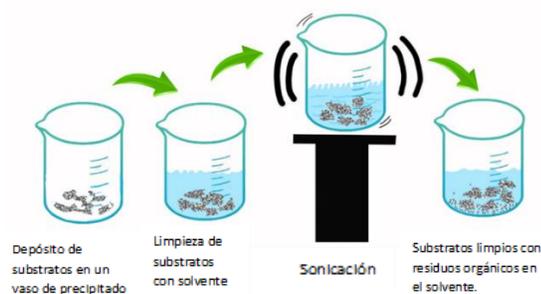
Se utilizó el equipo de decoración Agar Auto Sputter Coater (Model.108A) para la deposición del material por pulverización catódica, así mismo se utilizaron soportes de cuarzo, vidrio o alúmina, los cuales tienen dimensiones de 1 cm de ancho, 2 cm de largo. Se utilizó el equipo de decoración Agar Auto Sputter Coater (Model.108A).

#### 2.3.2 Preparación de substratos, lavado y desengrasado.

Para este proceso se ocupó un equipo sonicador comercial para facilitar el lavado de los soportes utilizados, con el objetivo de eliminar residuos orgánicos e inorgánicos que pueda poseer los sustratos a depositar y con esto tener superficies libres de elementos parásitos.

Los substratos son depositados dentro de un vaso de precipitado de 50ml de vidrio, en el cual se agregan 20 ml de Xileno  $C_6H_4(CH_3)_2$  para ser sonicados los sustratos por 15 minutos a una potencia de 50 watts, esto para eliminar residuos orgánicos de los substratos, se retiraron los soportes y se repite el proceso de sonicación para otros dos solventes, Acetona  $(CH_3)_2CO$  y Metanol  $CH_3OH$ , cada solvente se usa por separado en el orden mencionado anteriormente para después sonicar los sustratos en las soluciones por 15 minutos a la misma potencia de 50 watts. Terminado el tiempo, cada uno de los residuos de los diferentes solventes fueron desechados como se muestra en la figura 1.1

Fig. 1.1 Preparación de los substratos.



Fuente: elaboración propia.

#### 2.3.3 Operación del equipo Agar Auto Sputter Coater

Para el depósito por pulverización catódica se usó el equipo Agar Auto Sputter Coater (Model.108A) el cuál funciona con

ayuda de una bomba que genera un vacío en la cámara de depósito en donde los parámetros de trabajo son la presión (40 Mb) y el amperaje (0.1 mA), estos valores ya están establecidos de manera automática por el equipo, el único parámetro que podemos controlar en el modo automático es el tiempo de depósito en segundos, este equipo solo permite hacer depósitos en un rango de 5 a 500 segundos por cada ciclo.

Una vez estando limpios los sustratos de vidrio sobre los cuales se realizaron los depósitos, son colocados en la base del equipo Sputter a una distancia de 2 cm entre el blanco de zinc (Zn) y la base del equipo.

La pulverización catódica o sputtering, es un proceso no térmico de evaporación donde los átomos de la superficie de un material son expulsados físicamente por la transferencia de momento producida al hacer bombardear sobre un blanco partículas energéticas de tamaño atómico.

Para la caracterización de ZnO se desarrollaron depósitos por tiempos de 1 hora 30 minutos, en el equipo Agar auto sputter coater solo se pueden hacer tres ciclos de 500 segundos y posteriormente se deja descansar el equipo por una hora con la finalidad de que se enfríe la bomba de vacío ya que su operación es constante ya que en el lapso que hay entre cada ciclo el equipo rectifica el vacío, si el vacío no es el estimado en automático se cancelara el ciclo de trabajo, entonces para esta muestra de 1 hora 30 minutos fueron necesarios 18 ciclos de 500 segundos.

#### 2.4 Oxidación Térmica

En la actualidad existen varias propuestas sobre el mecanismo de crecimiento de las diversas estructuras para el óxido de zinc (ZnO). El mecanismo de pulverización catódica es el más usado para entender la formación de estos, aunque también se toma como base el mecanismo de vapor- líquido-sólido dependiendo de las temperaturas utilizadas en la formación del óxido metálico [8]. Las temperaturas reportadas para la formación de nanoestructuras en la literatura varían desde los 400 grados a 1000 grados centígrados basándose en el hecho de que el zinc tiene temperatura de fusión de 420 grados centígrados y un punto de ebullición de 907 grados centígrados [2]. Dependiendo del rango de temperatura usado, es el mecanismo de crecimiento que se tiende a utilizar para explicar la formación de las estructuras. La descomposición del ZnO sucede a los 1400 grados por lo que no se tienden a superar o llegar a estas temperaturas [9].

#### 2.5 Materiales y Métodos Oxidación Térmica

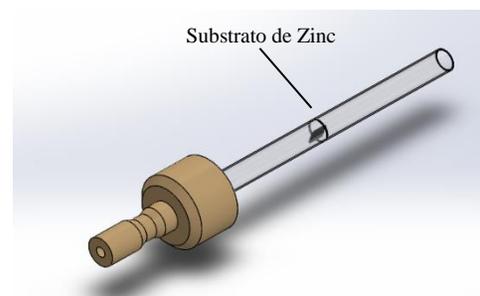
Para la oxidación térmica del Zinc metálico se utilizó el horno resistivo de tubo horizontal (CMOD-HAT-1100D25), para darle un tratamiento térmico a las muestras obtenidas por pulverización catódica a 500°C durante dos horas con flujo de aire a 600 sccm, se usó un tubo de cuarzo como cámara de reacción para producir la oxidación térmica y al sistema de

obtención se agregó un compresor de aire para hacer fluir un flujo de aire dentro de la cámara y de esta forma crear un ambiente oxidante para la obtención de óxido de zinc (ZnO).

#### 2.5.1 Montaje del sustrato en el tubo de cuarzo

En esta fase del proceso es necesario el uso de un tubo de cuarzo, el tubo tiene una longitud de 60 cm, un radio de 1 cm y un grosor de 1 mm entre sus paredes, dentro de este tubo de cuarzo se colocó la muestra de zinc sobre el sustrato, justo a la mitad del tubo. Se le colocó una tapa al tubo de cuarzo en el extremo izquierdo, la cual fue conectada a una manguera para el suministro de aire y lograr un ambiente oxidante dentro de la cámara de reacción y eficiente el proceso de oxidación térmica, como se muestra en la figura 1.2.

Fig. 1.2 Montaje del sustrato de Zinc.

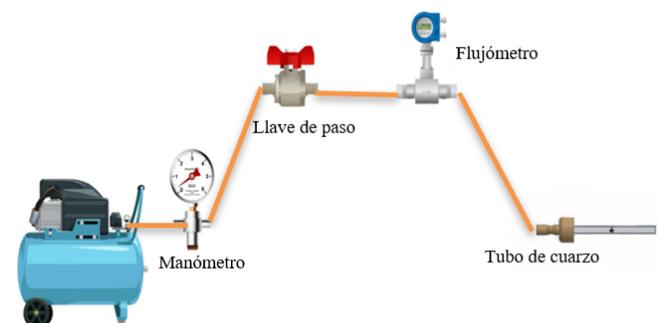


Fuente: elaboración propia.

#### 2.5.2 Acoplamiento del suministro de Aire

En la figura 1.3 se muestra de manera esquemática los equipos interconectados, para llevar a cabo el proceso de oxidación térmica del zinc, en donde se incorporó un compresor de aire comercial, para mantener un flujo constante y favorecer la oxidación dentro de la cámara, todos estos equipos deben estar calibrados y monitoreados por usuarios capacitados en el manejo de los mismos para evitar desperdicio de suministros o cambios en el proceso de obtención.

Fig. 1.3 Sistema de Oxidación Térmica.



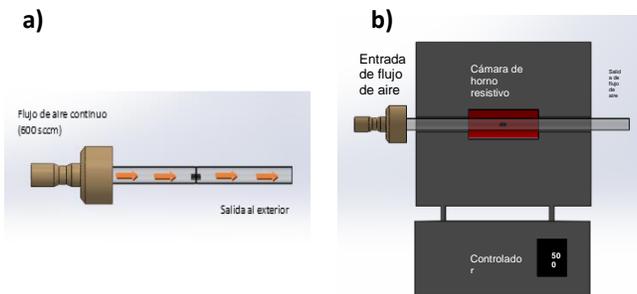
Como se muestra en la Figura 1.4 a) se conecta una manguera a la tapa acoplada al tubo de cuarzo para que sea suministrado con aire, el cual es regulado con un flujómetro a 600 sccm.

### 2.5.4 Fase de oxidación térmica

En esta fase se coloca el tubo de cuarzo dentro del horno resistivo de tubo horizontal previamente calentado a 500°C, dentro del tubo de cuarzo ya debe de estar colocada la muestra obtenida en el proceso de pulverización catódica de zinc (Zn) como se muestra en la Figura 1.4 b). Antes de que el tubo de cuarzo sea colocado dentro del horno ya debe de estar fluyendo el suministro de aire.

Una vez colocado el tubo de cuarzo, el proceso de oxidación térmica de zinc (Zn) tiene una duración de 2 horas con flujo de aire a 600 sccm. Una vez concluido el tiempo de oxidación térmica se cierra el flujo de aire y el enfriado es natural, decir, se saca el tubo de cuarzo del horno resistivo de tubo horizontal hasta que el horno este a temperatura ambiente nuevamente una vez estando fuera el tubo de cuarzo se desmontar el sustrato obteniendo como resultado la muestra de óxido de zinc (ZnO).

Fig. 1.4 a) Suministro de aire. b) Oxidación térmica



Fuente: elaboración propia.

## 3. Resultados

En este apartado se explican los resultados de las muestras obtenidas con las metodologías descritas anteriormente de evaporación y oxidación térmica, se utilizaron para validar los resultados técnicos de caracterización como Espectroscopia por Difracción de Rayos X (XRD), caracterización I-V, utilizadas para caracterizar a los óxidos como semiconductores.

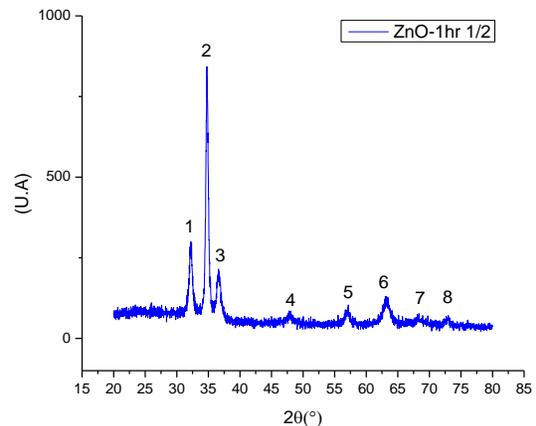
### 3.1 Caracterización Estructural

La caracterización por Difracción de Rayos X (XRD) consiste en un haz de rayos X que penetra en la superficie de una muestra y que luego es difractado por los planos cristalinos de la misma. El ángulo y la intensidad de difracción

característico de una estructura cristalina es único para cada material, por lo que la difracción de rayos X en muestras policristalinas permite identificar aspectos cualitativos y cuantitativos para determinar propiedades físicas y químicas

En la Fig. 1.5 se muestran los resultados de la caracterización estructural una vez expuesta una muestra al tratamiento térmico para oxidar térmicamente, el resultado después del proceso de oxidación térmica se aprecian reflejando en los picos de difracción correspondientes del 1-8 en  $2\theta = 32.2201^\circ$ ,  $34.7601^\circ$ ,  $36.6201^\circ$ ,  $47.7601^\circ$ ,  $57.1601^\circ$ ,  $63.1601^\circ$ ,  $68.3401^\circ$ ,  $73.0001^\circ$  estos valores fueron comparados con la tabla cristalográfica correspondiente al ZnO del PDF 00-036-1451, por lo tanto, se confirma que la muestra es únicamente de ZnO, en donde las orientaciones de los picos fueron demostradas y se muestran a continuación; pico 1: (1 0 0), pico 2: (0 0 2), pico 3: (1 0 1), pico 4: (1 0 2), pico 5: (1 1 0), pico 6: (1 0 3), pico 7: (1 1 2), pico 8: (0 0 4).

Fig.1.5 Difractograma de Oxido de Zinc (ZnO)



Fuente: elaboración propia.

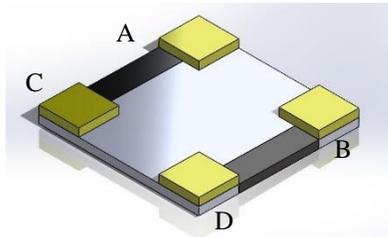
### 3.2 Caracterización eléctrica

Para realizar esta caracterización eléctrica fue necesario colocar contactos de Oro (Au) sobre los extremos de la muestra de Oxido de Zinc (ZnO) como se muestra en la figura 1.6, de igual manera para colocar los contactos de oro se utilizó el equipo agar auto sputter coater, los tiempos de depósito de Oro (Au) fueron de 15 minutos en modo automático.

Como se muestra en la curva de IV de la Fig. 1.7, la cual se realizaron con ayuda de una fuente (KEITHLEY 2450) con la cual se hizo un barrido a la muestra obtenida por pulverización catódica, los rangos de medición fueron; de -1 volts a 1 volts, con un paso de 10 mV y un límite de corriente de 500 mA, para de esta manera obtener la curva característica de la muestra de óxido de zinc (ZnO), nos refleja un comportamiento óhmico de la muestra, la cual

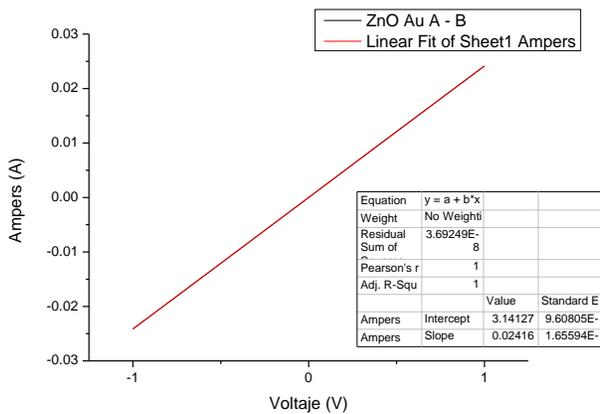
exhibe una forma proporcional lineal en ambas polaridades entre los contactos A-B y cuenta con una resistencia  $R=4.1390 \text{ M}\Omega$  por centímetro de muestra, correspondiente al óxido de zinc medido.

Fig. 1.6 Muestra de Oxido de Zinc (ZnO).



Fuente: elaboración propia.

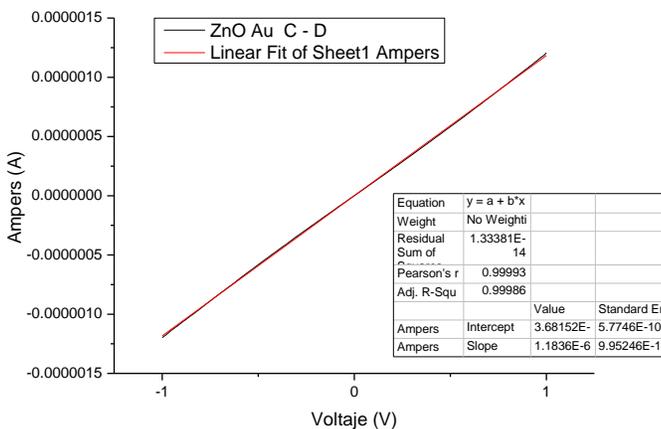
Fig. 1.7 Caracterización I-V de (ZnO) entre puntos A-B



Fuente: elaboración propia.

De igual manera se hicieron lecturas entre los puntos C-D dando como resultado una resistencia  $R= 8.4488 \text{ M}\Omega$  por centímetro de muestra, en un rango de -1 a 1 volts, un paso de 10 mV y el límite de corriente de 500 mA como se muestra en la Fig. 1.8.

Fig. 1.8 Caracterización I-V de (ZnO) entre puntos C-D



Fuente: elaboración propia.

### 3.3 Análisis de resultados

En este trabajo se depositaron recubrimientos usando un blanco previamente elaborado de zinc (Zn). De acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis de Difracción de rayos X (XRD) y caracterización corriente voltaje (I-V), se encuentra que el recubrimiento tiene una película continua del material zinc (Zn) y después del tratamiento térmico los picos de difracción muestran una sola fase de óxido de zinc (ZnO). Mientras que en la caracterización corriente voltaje el resultado obtenido muestra la pendiente característica del óxido de zinc (ZnO).

### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo son un punto de partida para la obtención en laboratorio de materiales óxido metálicos, al utilizar la técnica de pulverización catódica con el equipo de decoración por pulverización, donde se controlaron las tasa de depósito para formar una capa continua de materiales óxido metálicos que emulen el comportamiento principalmente como semiconductor, donde el material que fue estudiado y caracterizado fue el óxido de Zinc (ZnO), los resultados obtenidos de las características estructurales por Difracción de Rayos X (XRD) al igual que sus características eléctricas, reflejan la formación de una capa continua y estable sobre la superficie del soporte.

### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecemos el apoyo que se ha tenido de equipo e infraestructura, para el desarrollo de este proyecto, por parte del TECNM/Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán y de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Ixtlahuaca CUI.

### 6. REFERENCIAS

- [1] E. Zapata Perez, «Zapata Pérez, E. (2008). Protección de líneas de distribución, contra descargas atmosféricas con apartarrayos de óxidos metálicos (ZnO),» 2008.
- [2] J. A. Perez Taborda , J. L. Gallego, W. Stiven Roman y H. Riascos Landazúri , «Películas nanoestructurales de óxido de zinc.» *Scientia Et Technica*, pp. 416-421, 2008.
- [3] Y. Barron, «íntesis de los óxidos metálicos inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos: ZnO y SnO,» 2018.
- [4] A.-G. & Gomez-Arroyo, «Efectos y caracterización de nanopartículas atmosféricas (NP-CuO, ZnO) en plantas,» *Revista internacional de contaminación ambiental*, 38., 2022.
- [5] A. G. Valenzuela, Control Nanoestructural en capas y multicapas porosas mediante pulverizacion catodica :procesado y aplicacion, Sevilla: Instituto de materiales de Sevilla , Julio de 2019.

- [6] L. G. A. Gutiérrez, «SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA DE MAGNETRÓN SPUTTERING A PARTIR DE BLANCOS DE RENIO Y BORO,» 2017.
- [7] M. D. C. A. Solís, Crecimiento y caracterización de películas delgadas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  obtenidas por pulverización catódica (sputtering) y su aplicación como sensor de GLP, Arequipa: Universidad Nacional San Agustín de Arequipa, 2021.
- [8] C. Arana Toro, «Arana Toro, C. G. (2015). Obtención de micro-y nanoestructuras de ZnO por el método de oxidación térmica: propiedades estructurales y optoelectrónicas,» 2015.
- [9] M. A. Villagrán Ocádiz, *Propiedades de ZnO nanoestructurado obtenido por la oxidación térmica de capas de zinc depositadas por CSS*, 2018.